



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 305 772**

51 Int. Cl.:
H05B 3/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04733839 .7**

86 Fecha de presentación : **19.05.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1625773**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.02.2006**

54 Título: **Calentador para fluidos que comprende un monolito poroso eléctricamente conductor.**

30 Prioridad: **21.05.2003 GB 0311675**
29.08.2003 GB 0320280

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73 Titular/es: **Mast Carbon International Ltd.**
Henley Park Normandy
Guildford, Surrey GU3 2AF, GB

72 Inventor/es: **Tennison, Stephen Robert;**
Blackburn, Andrew John;
Huynh, Tho Truong;
Catton, Piers;
Strelko, Vladimir, Jr. y
Tunbridge, Jonathan, Robert

74 Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

ES 2 305 772 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Calentador para fluidos que comprende un monolito poroso eléctricamente conductor.

5 La presente invención se refiere a un elemento de calentador y a un calentador que incorpora el elemento y particularmente se refiere a un calentador que puede usarse para calentar fluidos tales como gases.

10 Los sistemas de calentamiento de gases convencionales se basan en el uso de calentamiento indirecto por medio de tubos calentados eléctricamente o calentados con gas, tal como en los intercambiadores de calor tradicionales, o por medio de calentamiento directo usando elementos eléctricos. Sin embargo, hay un gran número de aplicaciones potenciales en las que el calentamiento de gas es un requisito crítico y en las que no pueden usarse los sistemas conocidos y hay una necesidad de un sistema mejorado. La principal desventaja de estos sistemas tradicionales cuando se aplican a aplicaciones más pequeñas o a corrientes de proceso de baja temperatura es su mal rendimiento térmico que conduce entonces a altas temperaturas superficiales en relación con la temperatura de proceso requerida. Esto conduce a graves problemas cuando la corriente que va a calentarse es térmicamente inestable y cuando la corriente es combustible y altas temperaturas de superficie podrían conducir a ignición o cuando la disponibilidad de energía es limitada.

20 El documento US-A-3982100 (Hervert; Universal Oil Products Company) da a conocer formas de panal de abeja u otra superficie extendida como elementos de resistencia eléctrica y dispositivos de calentador. Además da a conocer métodos para preparar elementos semiconductores monolíticos rígidos a partir del mezclado de un piropolímero carbonáceo conductor con un sustrato cerámico no conductor. Se dice que la forma de panal de abeja del elemento de calentador eléctrico es de particular ventaja porque proporciona una superficie de intercambio de calor de área superficial elevada que, a su vez, puede efectuar una transferencia de calor eficaz y rápida a un medio gaseoso o líquido que puede hacerse pasar a través de los canales del elemento. En una realización se proporciona un elemento de calentador de resistencia que comprende un elemento de piropolímero-cerámica rígido conductor de área superficial extendida que resulta del mezclado de partículas refractarias subdivididas conductoras (por ejemplo de γ -alúmina, sílice, óxido de magnesio, óxido de boro o óxido de torio) que tienen un recubrimiento de un piropolímero carbonáceo sobre las mismas con un material de tipo cerámico principalmente cristalino que puede rigidizarse térmicamente, y en las que dicho recubrimiento sobre las partículas refractarias tiene una conductividad de desde aproximadamente 10^{-8} hasta aproximadamente 10^2 inversa de ohmios-centímetros que resulta de calentar una sustancia pirolizable orgánica en una atmósfera no oxidante en contacto con las partículas a una temperatura superior a aproximadamente 400°C. Se da a conocer una amplia variedad de materiales orgánicos como materiales adecuados que puede polimerizarse para formar el piropolímero. El material cerámico puede ser sillimanita, silicatos de magnesio, silicatos, zirconio, petalita, espodumena, cordierita, aluminosilicatos, mullita y de mezclas de varios de los materiales mencionados anteriormente.

30 El documento EP-A-0684071 (Gadkaree, Corning) da a conocer un cuerpo que comprende una estructura de carbono activado por ejemplo en la forma de un panal de abeja que tienen medios para el paso de una corriente de trabajo a través de la misma; y medios conductores en la estructura para conducir una corriente eléctrica a través de la misma, en el que la estructura de carbono activado es un sustrato inorgánico monolítico no eléctricamente conductor recubierto con una capa ininterrumpida continua de carbono activado, derivándose el carbono activado de un precursor de carbono. El recubrimiento de carbono activado puede prepararse (a) poniendo en contacto el sustrato inorgánico con un precursor de carbono por ejemplo una resina termoendurecible, (b) curando el precursor de carbono, (c) carbonizando el precursor de carbono curado para formar un recubrimiento uniforme de carbono sobre el sustrato, y (d) activando el carbono.

40 El documento WO 02/072240 (Place *et al.*, Carbon Technologies NV) da a conocer un adsorbedor regenerable para eliminar los COV de corrientes de gas por ejemplo aire que consiste en un carbono monolítico poroso que puede regenerarse mediante calentamiento haciendo pasar una corriente eléctrica a través del mismo.

50 El documento EP-A-0310043 (Sarin, GTE Laboratories Inc.) da a conocer un artículo cerámico recubierto resistente a la oxidación y resistente al ciclado térmico a alta temperatura para aplicaciones de motores térmicos cerámicos. El sustrato es un material a base de silicio, es decir un material compuesto o monolítico a base de nitruro de silicio o carburo de silicio.

55 El documento US-A-6263665 (Muntz, Estados Unidos) da a conocer un calentador eléctrico para un microgenerador de empuje para satélites.

60 En un aspecto, esta invención proporciona un calentador para fluidos en el que se hace pasar un fluido a lo largo de canales continuos a través de un elemento de calentador que es un monolito (6) de carbono poroso eléctricamente conductor, caracterizado porque:

(a) los canales a través del monolito definen una estructura celular en la que el tamaño de canal es de 100 - 2000 μm y el espesor de pared es de 100 - 2000 μm con un área abierta del 30 - 60%;

65 (b) las paredes son de partículas de carbono de un tamaño medio de 10 -100 μm , siendo el tamaño medio de partícula <10% del espesor de pared;

ES 2 305 772 T3

(c) el monolito es macro y microporoso, derivándose la macroporosidad de los huecos entre las partículas de carbono y derivándose la microporosidad de la porosidad interna de las partículas de carbono generada por los huecos entre los microdominios de dichas partículas.

5 En otro aspecto, la invención proporciona un método para formar un monolito de carbono poroso sintético eléctricamente conductor en el que (a) los canales a través del monolito (6) definen una estructura celular en la que el tamaño de canal es de 100 - 2000 μm y el espesor de pared es de 100 - 2000 μm con un área abierta del 30 - 60%, (b) las paredes son de partículas de carbono de un tamaño medio de 10 - 100 μm , siendo el tamaño medio de partícula <10% del espesor de pared, y (c) el monolito es macro y microporoso, derivándose la macroporosidad de los huecos entre las partículas de carbono (D_p) y derivándose la microporosidad de la porosidad interna de las partículas de carbono generada por los huecos entre los microdominios (d_p) de dichas partículas, obteniéndose dicho monolito:

curando parcialmente una resina fenólica para dar un sólido;

15 triturando la resina parcialmente curada;

extruyendo la resina triturada;

sinterizando la resina extruida de modo que se produce un producto sinterizado con estabilidad de forma

20 en el que la resistividad del monolito de carbono poroso se controla variando la temperatura y la duración de la etapa de sinterización o mediante la oxidación controlada del monolito de carbono poroso carbonizado formado.

25 El elemento monolítico poroso es un monolito de carbono sintético poroso y se cree que su eficacia deriva de su combinación única de resistividad controlada y estructura controlada. El material preferido es carbono poroso sintético cuya estructura se muestra esquemáticamente en la figura 1.

Mediante "poroso" quiere decirse que el carbono tiene canales continuos a través de los que pueden pasar líquido o vapores combinados con una estructura micro-macroporosa dentro de las paredes del monolito.

30 Mediante "monolito" y "monolítico" quiere decirse que el carbono poroso está en una única pieza es decir no es granular. El carbono monolítico contiene grandes canales de transporte a través de los que puede fluir el gas, medios mediante los cuales puede controlarse la caída de presión. La estructura de canales está definida por el espesor de pared, t , y el tamaño de canal, W .

35 Los monolitos tienen una estructura celular (células por pulgada cuadrada - cpi) en la que el tamaño de canal, W , está entre 100 y 2000 μm y el espesor de pared, t , está entre 100 y 2000 μm y con un área abierta de entre el 30 y el 80% para dar una buena densidad de empaquetamiento de carbono por unidad de volumen y características de transferencia de masa aceptables.

40 En algunas aplicaciones puede ser deseable que el calentador monolítico funcione también como adsorbedor. En este caso el monolito tiene preferiblemente un área superficial de al menos 450 m^2/g , preferiblemente superior a 700 m^2/g . El área superficial se deriva de la estructura dentro de las paredes del monolito que es tanto macro como microporoso. La macroporosidad se deriva de los huecos entre las partículas primarias que componen el área de pared que están compuestas por partículas primarias con un tamaño medio, D_p , de entre 10 μm y 100 μm pero en las que el tamaño medio de partícula máximo es < 10% del espesor de pared, W . La microporosidad se deriva de la porosidad interna de las partículas primarias que se genera por los huecos entre los microdominios, d_p , creados a partir de los dominios presentes en la estructura de resina original (figura 1).

50 Los monolitos pueden producirse en longitudes de desde aproximadamente 1 mm hasta 200 cm pero en la presente invención esto dependerá del uso.

55 El carbono poroso monolítico puede prepararse curando parcialmente una resina fenólica para dar un sólido, triturando la resina parcialmente curada, extruyendo la resina triturada, sinterizando la resina extruida de modo que se produce un producto sinterizado con estabilidad de forma y activando el producto sinterizado con estabilidad de forma.

60 El documento WO 02/072240 (solicitud GB 01 06082.1) facilita detalles de métodos para formar los carbonos porosos adecuados para el carbono poroso usado en la presente invención y su contenido se incluye en el presente documento como referencia. El procedimiento comprende (a) curar parcialmente una resina fenólica para dar un sólido, (b) moler el sólido para formar partículas, (c) conformar el producto molido resultante para dar una masa y extruirlo para dar una forma predeterminada a una presión en el intervalo de 0 a 20 MPa, (d) sinterizar el sólido conformado de modo que se produce un producto sinterizado con estabilidad de forma. Entonces se carboniza y se activa el producto sinterizado.

65 Tras la carbonización, estos dominios son microporosos con un área superficial inicial de normalmente $\sim 450 \text{m}^2/\text{g}$ pero puede aumentarse hasta $> 1000 \text{m}^2/\text{g}$ mediante activación controlada.

ES 2 305 772 T3

Las resinas fenólicas son materiales bien conocidos. Se preparan mediante la reacción de un fenol y un aldehído, por ejemplo formaldehído. La condensación se lleva a cabo inicialmente para producir un producto parcialmente condensado. La condensación puede llevarse a cabo de modo que se produce una resina que es completamente curable con calentamiento adicional. Alternativamente, la condensación puede llevarse a cabo de modo que se produce una resina novolaca que sólo es curable cuando se mezcla un agente de reticulación adicional con ella por ejemplo hexametilentetramina (conocida como “hexamina” o “hex”). Es preferible usar resinas novolaca curadas con examina en el procedimiento de la presente invención.

El curado de la resina debe controlarse de modo que sea suficiente para evitar la fusión de la resina durante la posterior carbonización pero suficientemente bajo de modo que las partículas de resina producidas durante la etapa de molienda puedan sinterizarse durante el procesamiento posterior. Preferiblemente, la temperatura y la duración de la etapa de curado parcial se selecciona como para dar un grado de curado suficiente para proporcionar un producto sinterizable y siendo tal que una muestra de un sólido parcialmente curado, cuando se muele para producir partículas en el intervalo de tamaños de 106-250 micras y se comprime en una máquina de preparación de comprimidos, proporciona un aglomerado con una resistencia al aplastamiento que no es inferior a 1 N/mm. Preferiblemente, el aglomerado tras la carbonización tiene una resistencia al aplastamiento no inferior a 8 N/mm.

Mediante “sinterizar” quiere decirse una etapa que hace que las partículas individuales de resina fenólica se adhieran entre sí sin la necesidad de un aglutinante introducido por separado, mientras conservan su identidad individual hasta un grado sustancial al calentar hasta temperaturas de carbonización. Por tanto, las partículas no deben fundirse tras el conformado de modo que se produzca una masa fundida de resina, ya que esto eliminaría la porosidad abierta interna del artículo.

Se cree que la porosidad abierta (a diferencia de las células cerradas encontradas en ciertos tipos de espumas de polímero) es importante para permitir que los artículos conformados conserven su forma tras la carbonización.

En una realización, las partículas de resina trituradas tienen un tamaño de partícula de 1 a 250 μm . Preferiblemente, el tamaño de polvo de resina está entre aproximadamente 5 μm y 200 μm lo que proporciona un tamaño de macroporo de entre 1 y 40 μm con un volumen de macroporo de aproximadamente el 40%.

Entonces puede extraerse el polvo triturado para producir estructuras monolíticas poliméricas con una amplia variedad de estructuras celulares, limitadas sólo por la capacidad para producir la boquilla de extrusión requerida. La producción de los monolitos se facilita enormemente mediante la extrusión del polvo de resina curado más que de un polvo de carbono o cerámico más abrasivo. En esta fase, el monolito tiene una estructura bimodal (la estructura celular visible con células abiertas de aproximadamente 100 a 2000 μm de dimensión celular y paredes celulares con un espesor de entre aproximadamente 100 y 2000 μm) y la estructura de macroporo dentro de las paredes generada por las partículas de resina sinterizadas.

Las etapas de carbonización tienen lugar preferiblemente calentando por encima de 600°C, por ejemplo de 600°C a 800°C y normalmente 700°C para el tiempo requerido, por ejemplo de 1 a 48 horas, pero a una temperatura suficiente de modo que se genera una matriz eléctricamente conductora con las propiedades de resistividad requeridas. El procedimiento tiene lugar bajo una atmósfera inerte o a vacío para evitar la oxidación del carbono.

En la carbonización, el material pierde aproximadamente el 50% del peso y encoge el 50% en volumen pero, siempre que la fase de curado de resina se lleve a cabo correctamente, este encogimiento se produce sin distorsión de la matriz de monolito conduciendo a una estructura celular idéntica a la del precursor de resina pero con dimensiones reducidas en aproximadamente el 30%.

El tamaño de macroporo se reduce también en ~ el 30% aunque el volumen de macroporo (ml/ml) se mantiene inalterado.

En esta fase, se desarrolla la microestructura del carbono poroso. Tras la carbonización, el monolito se comporta como un tamiz molecular debido al bloqueo parcial de la microestructura por los productos de descomposición del proceso de carbonización. Estos bloqueos deben eliminarse para proporcionar un acceso rápido a la estructura interna del carbono que es esencial para el funcionamiento de los monolitos como calentadores y adsorbedores con baja caída de presión combinados.

Tras la carbonización, el carbono poroso monolítico puede activarse para proporcionar un volumen de poro y un área superficial mejorados. La activación puede tener lugar o bien en vapor o bien en dióxido de carbono a temperaturas superiores a aproximadamente 750°C y 850°C, respectivamente, o en combinaciones de estos gases. El proceso de activación se lleva a cabo durante un tiempo que varía con la temperatura y la composición del gas de activación, de modo que se consigue una pérdida de peso de carbono de entre el 20 y el 40%. Preferiblemente, la activación se lleva a cabo en CO_2 a de 850 a 1000°C. Sin embargo, tal activación no es un requisito previo para los dispositivos de calentamiento de la presente invención excepto cuando se requiere que el dispositivo funcione como calentador y como adsorbedor. La activación conducirá también a cambios en la resistividad del carbono como una función principalmente de las condiciones de activación de tiempo y temperatura.

Los carbonos monolíticos son resistentes a las altas temperaturas y son biológicamente inertes.

ES 2 305 772 T3

La solicitud de patente WO 03/008068 (PCT/GB2002/003259) da a conocer un método mejorado para formar formas de carbono complejas sinterizando parcialmente polvos de resina fenólica curada. En esta vía, el precursor de resina novolaca se cura parcialmente usando hexametilentetramina (hexamina) en un grado suficiente para convertir justo la novolaca termoplástica en una resina termoendurecible. Entonces se muele la resina para dar un polvo con un tamaño de partícula de entre 5 y 500 μm , se mezcla con una sustancia auxiliar de la extrusión tal como metilcelulosa para formar una masa y se extruye para producir estructuras de monolito complejas que, tras el secado, pueden carbonizarse y activarse. Los carbonos formados tienen una estructura muy uniforme, muestran una buena conductividad térmica y eléctrica y pueden producirse con áreas superficiales de hasta aproximadamente 1000 m^2/g .

Los monolitos de carbono poroso sintético tienen una alta eficacia de transferencia de calor que se deriva de una combinación de la muy elevada área superficial de intercambio de calor que puede obtenerse dentro de estructuras celulares pequeñas y la capacidad para calentar directamente toda esta superficie disponible haciendo pasar una corriente eléctrica a través del monolito.

Preferiblemente, los monolitos sintéticos tienen una densidad celular, producida según las solicitudes de patente en tramitación junto con la presente a las que se hizo referencia anteriormente, con densidades celulares de hasta 930 células/ cm^2 (6000 células por pulgada cuadrada). La tabla 1 a continuación muestra el área superficial de transferencia de calor disponible por unidad de volumen como una función de la densidad celular y la geometría celular. También se ha demostrado que la eficacia de transferencia de calor de los monolitos está relacionada con el número de Reynolds de la corriente de gas dentro del monolito. Las características de baja caída de presión de los monolitos permite el funcionamiento a velocidades lineales elevadas sin desventajas de caída de presión excesivas de modo que pueden conseguirse los altos números de Reynolds sin requerir compresión del gas de alimentación o a través del uso de vacío para extraer gas a través de los monolitos.

TABLA 1

Célula	CPI de la resina	Tamaño de espiga mm	Área de contacto cm^2/cm	Fracción de área abierta
micro	2687	0,4	19,8	0,673
pequeña	779	8,8	11,48	0,64
mediana	585	0,9	9,7	0,621
grande	364	1,2	8,06	0,601
tubo		0,6	2,2	0,857

cpi = células por pulgada cuadrada

Los monolitos de carbono usados en la presente invención pueden calentarse eléctricamente de un modo sumamente controlado. Para muchas aplicaciones un requisito clave en general es poder funcionar a bajos voltajes que se ajustan al suministro del sistema. Esto puede ser aproximadamente 12 voltios en aplicaciones para vehículos y aproximadamente 30 voltios en aplicaciones para satélites y aplicaciones militares. Estos bajos voltajes proporcionan además una seguridad adicional ya que se minimiza el potencial de formación de arco eléctrico. Con los monolitos útiles en la presente invención, la resistencia del monolito puede ajustarse a la entrada de calor requerida, que es crítica en muchas aplicaciones.

Se ha encontrado ahora que la resistencia de los monolitos de carbono sintético puede variarse en un intervalo muy amplio a través del control preciso de la carbonización del monolito de resina o la temperatura de pirólisis y que, sorprendentemente el tiempo de residencia a la temperatura de pirólisis también afecta gravemente a la resistencia. El carbono también tiene la bien conocida pero única propiedad de que la resistencia disminuye a medida que aumenta la temperatura lo que evita el estado en el que se supera la resistencia máxima. Se ha encontrado ahora que otra propiedad única de los monolitos de carbono es que el coeficiente de temperatura de la resistividad depende también mucho de las condiciones de pirólisis en las que el coeficiente de temperatura aumenta a medida que disminuye la resistencia.

Una realización permite controlar la resistencia eléctrica de un monolito de carbono sintético poroso mediante un método que comprende (a) curar parcialmente una resina fenólica para dar un sólido, (b) moler el sólido para formar partículas, (c) conformar el producto molido resultante para dar una masa y extruir para dar una forma predeterminada a una presión en el intervalo de 0 a 20 MPa, (d) sinterizar el sólido conformado de modo que se produce un producto de resina sinterizado con estabilidad de forma y (e) pirolizar el producto de resina poroso con estabilidad de forma para producir un monolito de carbono en el que se controla la resistividad eléctrica de los monolitos variando la temperatura de pirólisis y el tiempo de residencia a la temperatura de pirólisis.

ES 2 305 772 T3

La resistividad depende de la duración y la temperatura de la etapa de pirólisis y pueden conseguirse resistividades de desde aproximadamente 700 ohmios.cm hasta menos de 1 ohm.cm a temperaturas de pirólisis entre 600 y 800°C, respectivamente. Esta resistividad puede reducirse adicionalmente hasta menos de 0,1 ohm.cm aumentando la temperatura de pirólisis hasta > 2000°C.

La resistividad del carbono también puede aumentarse de un modo controlado introduciendo oxígeno superficial. Esto puede conseguirse manteniendo los materiales de carbono en aire a temperaturas de desde 100 hasta 500°C, preferiblemente entre 150 y 400°C, durante tiempos variables o mediante métodos de activación química que incluyen, pero no se limitan a, tratamiento con ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio o cualquier otro agente oxidante conocido.

Se ha encontrado también que cuando se desea usar el dispositivo de calentador en una corriente de aire es importante que los monolitos se estabilicen mediante un tratamiento térmico a alta temperatura. Si se usan los monolitos de carbono sintético pirolizados a temperaturas inferiores a 1300°C en aire a temperaturas de hasta 200°C, la resistencia cambia drásticamente durante su uso y esto puede provocar un fallo prematuro debido a un sobrecalentamiento local. Esto puede evitarse tratando térmicamente un monolito pirolizado inicialmente a de 800°C a al menos 1300°C. La estabilidad aumenta con la temperatura del tratamiento térmico pero para el funcionamiento a 200°C es suficiente un tratamiento a 1300°C. Un inconveniente de esto es que la resistencia disminuye significativamente y puede ser entonces demasiado baja para ajustarse a los requisitos de corriente y voltaje de funcionamiento. En estas circunstancias puede aumentarse entonces la resistencia mediante una oxidación controlada de aire de alta intensidad. La capacidad para llevar a cabo esta modificación disminuye a medida que aumentan las temperaturas de tratamiento térmico de modo que a 1500°C es difícil aumentar la resistencia. La temperatura de tratamiento óptima está en el intervalo de 1300-1400°C que proporciona un buen equilibrio de estabilidad en funcionamiento con aire con la capacidad de aumentar la resistencia. La ligera activación de aire usada en este proceso tiene el beneficio adicional de volver a introducir un área superficial significativa si ha de usarse el calentador también como un dispositivo de adsorción.

La combinación de estas características de flujo y resistividad proporciona entonces una característica de funcionamiento única de estos calentadores de monolito en los que, cuando se calienta un gas, la temperatura de gas producida es relativamente insensible al flujo de gas en un intervalo de flujo volumétrico bastante amplio (véase la figura 11). Esto surge principalmente del aumento significativo en la eficacia de intercambio de calor con una velocidad lineal de gas.

Estas propiedades de intercambio de calor pueden aplicarse en una amplia variedad de usos finales que cubren un amplio intervalo de escalas, algunas de las cuales se describen más adelante y se ilustran en los dibujos.

En los dibujos:

la figura 1 muestra las dimensiones en un monolito de carbono poroso;

la figura 2 muestra un sistema de depósito simple anterior;

la figura 3 muestra la evolución de la legislación que controla las emisiones;

la figura 4 muestra un depósito LEVII de dos cámaras;

la figura 5 muestra un diseño de calentador de purga;

las figuras 6 y 8-14 muestran las tablas de rendimiento a las que se hace referencia en los ejemplos y

la figura 7 muestra un dispositivo de prueba.

1. Control de evaporación de un vehículo

Un uso potencial principal consiste en el control de emisiones de evaporación de un vehículo. Los depósitos de carbono se han usado hasta el momento durante algún tiempo en todos los vehículos con motor de gasolina para eliminar las pérdidas por parada en caliente. Estas pérdidas se deben a los vapores de gasolina liberados desde el tanque de combustible y el motor caliente cuando el vehículo está estacionario. El sistema de depósito simple anterior se muestra en la figura 2. Cuando el vehículo está estacionario los vapores emitidos se hacen pasar por y se adsorben en el depósito a través del conducto 1. Cuando el vehículo está en uso, se extrae aire a través del conducto 2, por medio del depósito y el conducto 3 hasta el colector de entrada del motor, en el que se quema con el combustible. Los depósitos pequeños, que contienen normalmente de manera aproximada 500 ml de carbono activado, demostraron los problemas con el uso de carbonos activados en esta aplicación. Mientras que los carbonos activados son adecuados de manera ideal para la adsorción de vapores de gasolina, el problema crítico es la regeneración del depósito. La regeneración sólo se consigue extrayendo aire frío limpio a través del depósito cuando el vehículo está en funcionamiento. Esto está en marcado contraste con los sistemas de carbono industriales, en los que se aumenta la temperatura del depósito hasta quizás 200°C para expulsar los vapores adsorbidos. Esto impone restricciones importantes sobre el carbono que va a usarse en los depósitos de emisión de un vehículo. La mayoría de los carbonos activados son sumamente

ES 2 305 772 T3

microporosos (poros con un diámetro inferior a 2 nanómetros) y estos poros muy pequeños dan lugar entonces al gran área superficial (superior a 1000 m²/gm) que es responsable de la elevada capacidad de adsorción de los carbonos (superior al 50% en peso para los compuestos aromáticos). Sin embargo, estos poros pequeños dan lugar también a calores de adsorción muy elevados lo que hace entonces muy difícil la regeneración de gas en frío. El parámetro crítico en estos carbonos para depósitos es la “capacidad de trabajo”, que es una medida de la capacidad de adsorción de hidrocarburos tras varios ciclos de adsorción-desorción usando el proceso de desorción de gas en frío. El efecto de esto es que, incluso para un hidrocarburo con una adsorción más débil tal como el butano, la capacidad de trabajo en un carbono microporoso es quizás sólo del 6% en peso, en comparación con una primera capacidad de ciclo quizás del 50% en peso, lo que define entonces el tamaño del depósito.

Estos depósitos de carbono simples anteriores se han sustituido ahora por sistemas más complejos a medida que la legislación que cubre las emisiones de vehículos se vuelve más estricta. La evolución de la legislación se muestra en la figura 3. Además del requisito de eliminar las emisiones por parada en caliente también se requiere ahora encargarse de las emisiones durante el repostaje (ORVR). En esta caso, la carga de vapor corresponde al volumen del tanque de combustible, saturado con vapor, y se desplaza a través del depósito en el tiempo que se tarda en repostar el vehículo (aproximadamente 60 litros (~ 150 g) en 2 minutos). Esto, combinado con la reducción sustancial en la emisión de vapor de combustible permitida, ha conducido a los depósitos LEVII de dos cámaras más complejos mostrados en la figura 4. Esto sólo se ha conseguido a través del uso de carbonos más mesoporosos, pero incluso con la capacidad de trabajo aumentada de estos carbonos (~10%), esto conduce a un aumento sustancial en el volumen del depósito (2-3 l de carbono). La legislación inminente requerirá que las emisiones estacionarias se reduzcan incluso adicionalmente en el futuro próximo (PZEV) tal como se muestra en la figura 3 y esto requerirá depósitos de múltiples cámaras incluso más complejos. Esto se complica adicionalmente por la transición a una disponibilidad de volumen de purga menor con los motores de generación futura. En la actualidad puede conseguirse un LEV2 de purga con 300 l a través de diseños de dos cámaras que incorporan carbonos especiales mientras que sólo puede conseguirse un PZEV a través de diseños de múltiples cámaras o el uso de carbonos monolíticos caros como trampas de gas de salida. En este momento no hay ninguna manera práctica de alcanzar las normas PZEV con los volúmenes de purga menores (120 BV) que están disponibles en los motores de inyección directa de generación futura.

Una opción es aumentar el rendimiento de los diseños de depósito existentes mediante una regeneración de gas en caliente más eficaz. Las restricciones en los calentadores de gas de purga para la aplicación de depósito son complejas y se derivan de:

1) el flujo de purga disponible (2-10 l/min) y el ciclo de tiempo para la regeneración (~30 minutos), en la actualidad aproximadamente 300 l pero disminuyendo hasta 120 l;

2) la temperatura de carbono requerida en el depósito (mínimo 80°C);

3) la temperatura superficial máxima en el intercambiador de calor que, por motivos de seguridad, no debe superar los 200°C en presencia de mezclas de aire/gasolina.

Se ha encontrado ahora que los requisitos de tanto LEV2 como PZEV pueden alcanzarse potencialmente usando un calentador de gas de purga basado en los calentadores de gas monolíticos de la presente invención. Un ejemplo de un diseño de calentador de purga se ilustra en la figura 5. En este diseño, la estructura de monolito se controla mediante una combinación de la resistividad requerida durante la regeneración y la caída de presión admisible durante el repostaje. Durante el purgado, el flujo a través de los monolitos es de entre aproximadamente 2 y 20 litros/minuto dependiendo del funcionamiento del vehículo (flujo elevado durante el ralentí y flujo reducido con el motor a una potencia máxima), mientras que durante el repostaje esto puede dar lugar a 50 l/minuto durante lo cual la caída de presión en todo el montaje de calentador de purga de depósito no debe superar los 100 Pa. El número de monolitos se controla principalmente mediante la caída de presión admisible y la resistencia requerida para generar la energía deseada. La variable principal en la generación de calor es el consumo de energía (vatios) que al voltaje del vehículo (12 V) se controla entonces mediante la resistencia del monolito. Se ha encontrado que para calentar 5 l/minuto de gas desde 25°C hasta 150°C, la temperatura requerida para calentar el lecho granular hasta 80°C en el tiempo de regeneración objetivo, se requiere una entrada de potencia de aproximadamente 30 W que puede conseguirse fácilmente a partir de la batería o del alternador. Esto corresponde a aproximadamente 2,5 A y a una resistencia combinada en el dispositivo de calentador de aproximadamente 5 ohmios. La baja caída de presión requiere una sección transversal de monolito grande y una longitud de monolito corta mientras que la resistencia requiere una sección transversal menor y una longitud mayor. Estos requisitos contradictorios han conducido al diseño mostrado en la figura 5 en el que se usan cuatro monolitos de 10 mm de diámetro en paralelo para proporcionar la sección transversal requerida pero que están conectados eléctricamente en serie para proporcionar la resistencia necesaria. La resistividad de estos monolitos es de ~0,19 ohmios.cm (lo que permite el área abierta del monolito). El número de monolitos puede elegirse para que cumpla las restricciones de diseño pero se prefiere usar un número par de monolitos de modo que todas las conexiones eléctricas se realizan en un extremo del montaje de calentador mientras que debe usarse el número mínimo, de acuerdo con las restricciones de diseño, para minimizar las resistencias de contacto y el coste de montaje. El número preferido es 2 ó 4. También pueden usarse los monolitos con una menor resistividad o una resistencia total menor si se usa un dispositivo de control de la energía para evitar una pérdida de corriente excesiva. Sin embargo, la resistividad no debe ser tan baja que las resistencias de contacto dentro del dispositivo comprendan una parte significativa de la resistencia global del sistema. Preferiblemente, la resistencia total del monolito debe ser superior al 50% de la resistencia global del dispositivo. La resistividad máxima que puede

ES 2 305 772 T3

tolerarse se fija mediante los requisitos de energía. Dos monolitos, 1,5 cm de diámetro, requerirían una resistividad de 0,85 ohmios.cm mientras que un único monolito necesitaría tener 2 cm de diámetro, con el mismo área abierta que los monolitos existentes (65%) para proporcionar la caída de presión requerida, con una resistencia de aproximadamente 4 ohmios, equivalente a una resistividad de aproximadamente 2,5 ohmios.cm. Sin embargo, en este caso sería necesario tener considerablemente más cuidado para conseguir una distribución de energía uniforme por todo el monolito. Esta resistencia podría conseguirse usando un monolito de material compuesto de cerámica-carbono de 30 mm de diámetro, tal como se describe en el documento US 5914294.

Una realización del dispositivo que usa 4 monolitos se muestra en la figura 5. Los cuatro monolitos (6) se mantienen en cada extremo de los conectores (9) de cobre. Estos están interconectados mediante conectores (7) de cobre para lograr las conexiones eléctricas en serie. Los montajes de conector de cobre y monolito se mantienen dentro del cuerpo de calentador de purga mediante resortes (3), dos de los cuales proporcionan también la conexión eléctrica con los conectores (8) de energía externos. El flujo de gas a través del cuerpo es a través del puerto (4) de entrada, por encima de la superficie externa de los alojamientos de monolito, pasando a través de los monolitos y saliendo a través del puerto (5) de salida. Esto evita que la superficie externa del calentador se caliente demasiado y ayuda a minimizar las pérdidas de calor. En los resultados tratados en los ejemplos, este calentador de purga se instrumentó fijando sondas de temperatura a las superficies del monolito en la entrada (1) y salida (2).

Sin embargo, se ha encontrado que los monolitos de carbono preparados mediante pirólisis a 800°C, o los materiales compuesto de cerámica-carbono preparados según el documento US 5914294 que cumplen los objetivos de resistencia definidos anteriormente, tienen una estabilidad insuficiente para su uso a largo plazo cuando se usa aire como medio de purga, tal como es esencial en la aplicación de calentador de purga. Una aplicación de calentador de purga típica requiere una temperatura de gas de salida desde el calentador de purga de aproximadamente 130°C a flujos de hasta 30 l/minuto que corresponde a una temperatura de salida del monolito de aproximadamente 170°C. Temperaturas superiores serían beneficiosas pero conducirían a un aumento significativo en los costes de material para el cuerpo de depósito y calentador que preferiblemente debería poder producirse mediante moldeo por inyección.

Esto se ha evaluado usando una prueba de envejecimiento acelerada en la que los monolitos se mantienen en aire a 200°C durante periodos prolongados, equivalentes a aproximadamente 8 veces más a la temperatura de funcionamiento de 170°C propuesta. Tal como se muestra en la figura 6, a una temperatura de 200°C, en presencia de aire, la resistencia de un monolito de carbono sintético preparado mediante pirólisis a 800°C, mostró una mala estabilidad. La resistencia aumentó desde aproximadamente 0,1 ohm/cm hasta 0,57 ohmios/cm tras sólo 200 horas a 200°C. Esto puede conducir entonces a un sobrecalentamiento local ya que la resistencia aumenta de la manera más rápida en la región de mayor temperatura, concentrando adicionalmente la utilización de energía en esa región. En última instancia, el monolito experimentaría una oxidación profunda y fallaría completamente. Sin embargo, se ha encontrado que si el monolito se trata térmicamente a 1300°C puede usarse durante periodos prolongados a 170°C con sólo cambios muy pequeños en la resistividad. El tratamiento térmico a 1300°C tiene el beneficio adicional de que pueden aumentarse la resistencia mediante oxidación en aire controlada que aumenta también el área superficial disponible. A 1200°C el monolito es menos estable mientras que a 1500°C el monolito es muy estable pero aumentar la resistencia y el área superficial mediante oxidación controlada se vuelve progresivamente más difícil.

La estabilidad en aire del monolito de carbono-cerámica del documento US 5914294 se muestra en la figura 13 en comparación con los monolitos de carbono sintético. Puede observarse que el material compuesto de cerámica-carbono tiene una resistividad mucho mayor y demuestra una inestabilidad en aire significativa aunque ésta es menor que la mostrada por el monolito de carbono sintético preparado a 800°C. Esta estabilidad mejorada (aumento del 30% en 200 horas) puede atribuirse a la temperatura de preparación mayor del monolito de carbono-cerámica, reivindicado en el documento US 5914294 como superior a 1000°C. Esto puede compararse con los monolitos de carbono sintético estabilizados térmicamente en la figura 6, en los que los monolitos tratados a 1300°C demostraron un cambio muy pequeño en la resistencia tras 1200 horas en aire a 200°C. El nivel de estabilidad demostrado es poco probable que sea suficiente para el funcionamiento a largo plazo a la temperatura de calentador objetivo de 170°C pero podría usarse como una temperatura de calentador menor.

Usando los monolitos de carbono sintético modificados a 1300°C/aire en un dispositivo de 4 monolitos tal como se muestra en la figura 5, (resistencia total ~ 1,3 ohmios), en combinación con un sistema de energía de microcontrol que usa un termistor unido a la salida del monolito, se ha demostrado que es posible producir una temperatura de corriente de aire a la salida del calentador de purga de 150°C con flujos que varían entre 2 y 30 l/minuto usando una potencia de entrada que varía entre 15 y 60 W desde un suministro de 12 V. Usando el sistema de control basado en un termistor, el calentador responde rápidamente a los cambios en la velocidad de flujo del aire de purga y es a prueba de fallos, cortándose instantáneamente la energía si el flujo de aire de purga se detiene. En un ciclo de prueba de adsorción/regeneración, la primera zona en el depósito alcanzó entonces 90°C con una reducción progresiva pese al depósito. Esto proporcionó aproximadamente un aumento del 20% en la capacidad de trabajo del pentano en un depósito LEV2 convencional no optimizado en comparación con la regeneración de gas simple en frío con beneficios adicionales en las emisiones de purga de aire.

65 2. Sistemas de propulsión de microsátélites

En la actualidad hay una tendencia a cambiar de sistemas para satélites muy grandes y caros a sistemas pequeños o microsistemas que podrían pesar sólo unos pocos kilogramos. Para estos satélites, los dispositivos de propulsión se

ES 2 305 772 T3

usan para: (a) corrección por inyección de la órbita; (b) sincronización de cada satélite con los otros (b en un conglomerado y (c) mitigación de la resistencia aerodinámica.

En la actualidad, tales sistemas de propulsión tienden a usar sólo expansión de gas en frío a partir de una reserva de gas presurizado o líquido, que limita gravemente la energía de propulsión disponible y por tanto, la vida de la reserva de combustible. Se han desarrollado diseños para usar sistemas de generador de empuje de gas caliente calentado eléctricamente, pero existen conceptos que tienen varios problemas importantes: (i) los propulsores electrotermostáticos a resistencia de baja potencia actuales para satélites pequeños requieren un aporte de energía significativo (~10 minutos de calentamiento a 15 W) para aumentar la carcasa del generador de empuje hasta ~300°C antes de poder iniciar el flujo de propelente y una maniobra. Por tanto, el uso del sistema de propulsión evita otros procesos de energía en el satélite que tienen lugar durante esta fase de calentamiento; (ii) una órbita entera se dedica normalmente a una maniobra propulsiva. Aunque sólo se esperan maniobras cada mes, se produce un tiempo reducido para la obtención de imágenes o el enlace a tierra de datos cuando se requiere propulsión, lo que reduce la utilidad del satélite; (iii) debido a eficacia de transferencia térmica limitada de los sistemas de calentador para propulsores electrotermostáticos a resistencia actuales (elementos de calentamiento de cromoníquel enrollados en espiral dentro de una cámara de acero), puede garantizarse un máximo de sólo 2 minutos de encendido antes de que el propelente enfríe la cámara y permita el ingreso del propelente líquido. Se prefiere un propelente gaseoso ya que esto permite un mayor impulso específico y por tanto una vida útil del satélite más larga; (iv) los satélites pequeños también tienen aplicaciones en una órbita geoestacionaria y en el espacio interplanetario. Más allá de la órbita baja, la estabilización mediante ruedas de reacción y generadores de par magnéticos es ineficaz debido a un campo magnético bajo o nulo. Se prefieren los sistemas de generador de empuje convencionales que usan, por ejemplo monopropelentes de hidracina para el control de posición y la corrección de órbita. Sin embargo, el coste de diseñar un sistema para usar hidracina y los costes asociados invalidan parcialmente la rentabilidad de los satélites pequeños. Un sistema de propulsión de satélites pequeños a base de propelente verde con un tiempo de activación comparable a un sistema de hidracina (en el intervalo de los milisegundos), y que puede usarse potencialmente para el control de la posición permitiría una capacidad de maniobra de bajo coste y sumamente comercializable y una capacidad de control de la posición y (v) es probable que las misiones de satélites pequeños futuras hagan un uso extenso de propelente de xenón, debido a su naturaleza gaseosa (sin efectos de desplazamiento de la carga de combustible) y un alta densidad de almacenamiento. Sin embargo, el xenón es un propelente de bajo rendimiento que ofrece un Isp de aproximadamente 50 s en comparación con 90 s para el butano en el mismo propulsor electrotermostático a resistencia de baja potencia. Para maximizar el rendimiento del xenón, el generador de empuje debe hacerse funcionar a la mayor temperatura posible. El Isp del generador de empuje es aproximadamente proporcional a la temperatura, de modo que conseguir un rendimiento similar al del butano requerirá un funcionamiento a más 1000°C. Esto está más allá de la capacidad del diseño actual y no es factible con butano, que se craquea térmicamente para dar carbono (obstruyendo el generador de empuje) por encima de ~450°C.

Se ha demostrado ahora que los sistemas de monolito basados en los materiales de la invención pueden calentar los flujos de gas requeridos (~2 l/minuto) hasta temperaturas superiores a los 400°C usando la energía disponible en satélites pequeños (aproximadamente 30 W) con una eficacia muy alta y en ciclos de tiempo cortos y puede mantener la temperatura durante periodos prolongados. Esto elimina tanto el tiempo requerido para el templado (~1 órbita para los sistemas convencionales) y el tiempo de encendido corto accesible con sistemas de resistencia calentadora actuales. Los monolitos tienen el beneficio adicional de mostrar esencialmente una caída de presión nula, lo que permite que la caída de presión completa se desarrolle a lo largo de la boquilla de salida del generador de empuje para una eficacia de empuje máxima.

Una realización de este dispositivo se muestra en el dispositivo de prueba usado para evaluar la aplicación en la figura 7 y comprende el monolito (14) de carbono montado en un cuerpo (12) cerámico a alta temperatura con un aislante (13) de papel cerámico para evitar que el gas se desvíe del monolito. El monolito se mantiene entre conectores (11) de cobre que están conectados a la entrada (17) y a la salida (18) de gas por medio de resortes (15). La entrada y las salidas de gas están selladas hacia el cuerpo cerámico mediante arandelas (16) para permitir que el dispositivo funcione a presión.

3. *Sistemas de analizador*

Un método para el análisis de cantidades traza de compuestos orgánicos es concentrar el material en carbono activado y entonces desorber térmicamente el adsorbato en el analizador. La eficacia de tales sistemas está limitada por la velocidad a la que puede calentarse el carbono y la temperatura a que puede calentarse. En el caso de carbonos granulares, ésta está limitada por la capacidad de transferencia de calor del lecho granular que funciona en realidad como un buen aislante. Con la presente invención, los monolitos pueden calentarse hasta temperaturas superiores a 1000°C en unos pocos segundos usando muy poca energía, lo que permite que se desorban rápidamente incluso los adsorbatos de alto peso molecular. La estructura del monolito permite que éste se retire de un entorno de muestreo y se cargue en el analizador que contiene los suministros de calentamiento eléctrico o para conectar un sistema completo al analizador. La energía requerida para un sistema de este tipo sería de aproximadamente 50 W para temperaturas superiores a 1000°C pero depende del flujo de gas de purga requerido.

65 4. *Sistemas de humedad controlada*

Hay muchos entornos en los que hay un requisito para mantener la humedad por debajo de un nivel fijo. Una aplicación podría ser por ejemplo en botes en los que, durante los periodos de no uso, la humedad en la cabina alcan-

ES 2 305 772 T3

za el 100% lo que provoca problemas significativos. Esto podría superarse aumentando la temperatura del aire hasta aproximadamente 25°C. Aunque esto podría conseguirse con calentadores de aire más convencionales, un funcionamiento automático significa que los sistemas de combustión no pueden usarse, mientras que el consumo de energía de los calentadores eléctricos convencionales sería demasiado elevado para los suministros de energía disponibles y la presencia de superficies muy calientes no sería deseable. Los calentadores monolíticos de la presente invención sólo consumen una pequeña cantidad de energía para producir aire a 30°C, mientras que la menor caída de presión significa que se requieren sólo ventiladores, más que compresores, para producir el flujo de gas requerido. Esto permitiría accionar el dispositivo a partir de baterías que podrían recargarse usando energía solar o eólica. Tales sistemas pueden aplicarse también por ejemplo a bastidores de elementos electrónicos en los que se requiere una humedad relativamente baja. Esto se conseguiría manteniendo la temperatura a 40°C, por ejemplo usando un calentador de gas reciclado.

Ejemplo 1

15 *Producción de monolitos de resistencia controlada mediante oxidación y pirólisis controlada*

Se llenaron bandejas de acero inoxidable de 30 cm cuadrados y 5 cm de profundidad con un polvo que comprende una novolaca comercial convencional, suministrada por Borden Chemicals con un número de código de J1011S. Entonces se colocaron las bandejas en un carro dentro de un horno de curado y se llevó a cabo el curado aumentando la temperatura hasta 100°C durante un periodo de 1,5 horas, manteniendo a 100°C durante 1 hora, aumentando la temperatura hasta 150°C durante 1 hora más y manteniendo a 150°C durante 1 hora. Entonces se molió con un molino de martillos el bloque curado para dar un polvo grueso con un tamaño de partícula superior a 90 micras. Entonces se molió con un molino de chorro el polvo molido con un molino de martillos usando un molino de chorro Hozakawa 100AFG para dar un tamaño medio de partícula de 50 micras.

Entonces se conformó 1 kg del polvo molido con un molino de chorro para dar una masa en un mezcladora con paleta en forma de Z usando aproximadamente 500 g de agua y sustancias auxiliares para la extrusión polimérica convencionales (Methocell y poli(óxido de etileno)). Entonces se extruyó la masa usando una prensa de extrusión ram de alta presión a una presión de aproximadamente 40 bar usando una boquilla de monolito convencional. Se secó al aire el monolito extruido durante al menos 12 horas haciéndolo rotar lentamente en aire ambiente para garantizar que permaneciera recto, aunque puede conseguirse un secado más rápido usando, por ejemplo, secado sin aire. Los monolitos tenían un diámetro en la forma de resina de 10 mm con una longitud de 10 cm. Entonces se carbonizaron estos monolitos en dióxido de carbono fluido a temperaturas de entre 650 y 720°C con tiempos de residencia a esa temperatura de entre 1 y 12 horas. Entonces se midieron el encogimiento durante la pirólisis y la resistencia de los monolitos usando un método de 4 puntos convencional. También se midió la resistencia a lo largo de la longitud del monolito. La resistencia como una función de la temperatura y del tiempo se muestra en la tabla 2.

TABLA 2

Temperatura C	650	660	700	720	800	1200	1300	1500
Tiempo (horas)								
0,5					0,179	0,036	0,031	0,028
1	1386 (293)	442 (94)	57 (12)	0,7 (0,15)	0,129			
2	148 (31)	43 (9)						
3	51 (11)	7 (1,5)			0,119			
6		1,8 (0,4)			0,089			
9					0,077			
12		0, (0,2)						

ES 2 305 772 T3

Puede observarse que la resistencia depende enormemente tanto de la temperatura de pirólisis como del tiempo de residencia. La variación en la resistencia con el tiempo de residencia es sorprendente ya que hay pocos cambios o ninguno en el peso o tamaño del monolito. Sin restringirse a esta explicación, creemos que esta variación de la resistencia está provocada por la presencia de pequeñas cantidades de moléculas de alto peso molecular adsorbidas sobre la superficie del carbono que retiran los electrones de las bandas de conducción del carbono lo que conduce a una mayor resistencia. Estos sólo pueden retirarse manteniéndolos durante tiempos prolongados, en los que el tiempo aumenta a medida que disminuye la temperatura de pirólisis. El efecto del tiempo de residencia sobre la resistividad para la carbonización a 650 y 660°C se muestra también en la figura 8. Puede observarse que se alcanza la resistencia mínima a 650°C sólo para tiempos de retención superiores a aproximadamente 9 horas.

El gradiente de resistencia a lo largo de los monolitos depende también de la temperatura y del tiempo, aumentando la resistencia a lo largo del tubo. Esto se muestra en la figura 9. Puede observarse que el gradiente de resistencia a lo largo del monolito disminuye con la resistencia total. Se cree que esto también se debe a la presencia de impurezas adsorbidas sobre la superficie del carbono que se eliminan progresivamente a lo largo de la longitud del monolito con tiempo en la corriente. Este efecto se reduce para las longitudes de segmentos de monolito más cortas en las que la longitud del trayecto de difusión es más corta.

La resistencia puede reducirse adicionalmente calentando los monolitos en un horno de alta temperatura en un gas inerte tal como helio o argón. La resistencia de los monolitos calentados a entre 1200°C y 1500°C se muestra en la tabla 2.

Ejemplo 2

Modificación de la resistencia del monolito de carbono mediante tratamiento oxidante

La resistividad del carbono pirolizado y tratado térmicamente pueden modificarse de un modo controlado introduciendo oxígeno superficial manteniendo los materiales de carbono en aire a temperaturas de desde 150 hasta 500°C, preferiblemente entre 200 y 400°C, durante tiempos variables en los que la temperatura varía con la intensidad del tratamiento térmico. La temperatura requerida para provocar este efecto varía con la temperatura inicial del tratamiento térmico. Para los monolitos de carbono pirolizados a 800°C, el efecto de la oxidación es tal como se muestra en la figura 6 con un aumento significativo en la resistencia a sólo 200°C durante 200 horas. Para los monolitos tratados térmicamente a temperaturas mayores, se requieren temperaturas de oxidación mayores para conseguir el aumento deseado en la resistencia. Puede observarse a partir de la figura 12 que para los monolitos preparados a 1200°C y 1300°C, la oxidación a 380°C provoca un aumento significativo en la resistencia tras 5-10 horas de exposición, mientras que para los monolitos de 1500°C hubo pocos cambios en la resistencia incluso tras 25 horas. En estas condiciones controladas, se elimina poco carbono o nada del monolito, hay predominantemente adición de oxígeno y, durante un periodo de tiempo prolongado, hay esencialmente un aumento lineal en la resistencia.

A temperaturas de exposición a oxígeno mayores se produce la eliminación del carbono, lo que conduce eventualmente a un fallo mecánico del monolito. Sin restringirse a esta explicación, creemos que, tal como en el caso de los materiales de alto peso molecular adsorbidos, este efecto se debe a la retirada de electrones de la estructura de carbono por el grupo de oxígeno electronegativo. Esto puede provocar problemas significativos si el calentador va a usarse en un entorno al aire pero puede usarse para controlar la resistencia del monolito si el calentador va a usarse en un entorno de gas inerte, siempre que la temperatura de funcionamiento no supere aproximadamente 400°C, temperatura a la que los grupos de oxígeno se eliminan de la superficie.

También pueden usarse otros métodos químicos para modificar las características de resistencia tales como un tratamiento en ácido nítrico, peróxido de hidrógeno o con cualquier otra especie oxidante.

Esta combinación de tratamiento térmico de alta temperatura y oxidación puede usarse para producir monolitos estables de resistencia controlada para su uso cuando las corrientes de gas de calentamiento contienen oxígeno.

Ejemplo 3

Calentamiento eléctrico de propulsores electrotérmicos a resistencia usando monolitos de carbono

El rendimiento de calentamiento de monolitos de carbono para su uso en la aplicación de propulsores electrotérmicos a resistencia se ha medido usando el dispositivo mostrado en la figura 7. Los monolitos se mantienen entre arandelas de cobre de forma pequeña mantenidas en su posición con resortes dentro de un alojamiento cerámico que permite el funcionamiento a temperaturas de hasta 1000°C. Los ajustes finales permiten que el dispositivo funcione a presiones de hasta 3 bar absolutos. Se suministra energía a los monolitos por medio de los resortes con una potencia de entrada máxima basada en el suministro de energía de 60 W disponible (30 V a 2 A en sistema para satélite), aunque esto está limitado por las características de resistencia del monolito. La longitud máxima del monolito en este dispositivo es de 1-5 cm.

Los termopares se montan de modo que uno se asienta justo sobre la superficie del monolito que mide la temperatura del gas de salida y el segundo se monta justo dentro de la salida del monolito. El gas, preferiblemente nitrógeno o argón, puede fluir a través del monolito a entre 100 y 10.000 cm³/minuto. La eficacia de calentamiento se indica

ES 2 305 772 T3

como el contenido en calor del gas que sale del monolito dividido entre la energía eléctrica de entrada del suministro de energía controlado. La eficacia de calentamiento como una función del número de Reynolds del gas se muestra en la figura 10. También se ha mostrado que la eficacia aumenta también con la longitud del monolito, consiguiéndose poco beneficio adicional para los monolitos de más de 5 cm de longitud para los monolitos de 7 mm de diámetro. Una propiedad única adicional del monolito se muestra en la figura 11, que demuestra la insensibilidad de la temperatura del gas de salida con respecto al flujo de gas a través del monolito a un voltaje aplicado constante. Puede observarse que para el monolito más largo, la temperatura del gas se mantiene esencialmente constante a flujos que oscilan desde 400 hasta 2000 ml/min.

Ejemplo 4

Aplicación de calentador de purga

El potencial de los monolitos de carbono en el calentamiento de purga en automoción se ha medido usando el dispositivo mostrado en la figura 5. Este dispositivo contiene cuatro monolitos de 10 mm de diámetro x 5 cm de largo. Estos se prepararon con una alta área abierta (64%, 1200 micras de tamaño de canal) para minimizar la caída de presión y una estructura de pared delgada (300 micras) para dar la resistividad requerida, equivalente a una densidad celular de resina de aproximadamente 300 células por pulgada cuadrada en la resina y 600 células por pulgada cuadrada en el monolito carbonizado. Los monolitos usados se prepararon según el ejemplo 1 usando un polvo de resina molido a 10 micras. Los monolitos secados se carbonizaron a 800°C en dióxido de carbono fluido durante 45 minutos. Se usó la residencia reducida ya que el posterior tratamiento térmico de alta temperatura tuvo el mismo efecto. Entonces se estabilizaron térmicamente en helio a 1300°C durante 30 minutos. Se trataron posteriormente en aire a 380°C durante 4 horas para aumentar la resistencia hasta el nivel requerido. Tras esta serie de tratamientos, los monolitos tenían una resistencia típica de $\sim 0,076 \pm 0,005$ ohmios/cm. Los monolitos se montaron en el calentador de purga tal como se muestra en la figura 5 con un termopar de superficie unido a cada monolito cerca de la entrada y salida.

Entonces se conectó el calentador de purga a la entrada de aire de purga del depósito LEVII de MahleTennex convencional, mostrado en la figura 4, relleno con 2,5 l de carbono BAX1100 sumamente mesoporoso. Este depósito se instrumentó con 7 termopares, seis en los lechos de carbono y uno (TC1) en la entrada de aire al depósito. Dentro de los lechos, 4 de las sondas estaban en la segunda cámara del depósito (TC2-TC5) y dos estaban en la primera cámara, principal (TC6 y TC7).

Entonces se sometió el montaje a diversos ciclos de adsorción-regeneración, con y sin el calentador de purga, usando pentano como el vapor de exposición. Los ciclos de adsorción se llevaron a cabo haciendo pasar 1 l/minuto de aire a través de un saturador de pentano mantenido a 10°C y después a través del depósito por medio del conducto 1 dejando el depósito por medio del conducto 2. Se continuó con el ciclo de adsorción hasta que se detectó ruptura del pentano en el conducto 2. En el modo de regeneración, se hizo pasar aire a 10 l/minuto a través del calentador de purga, entrando en el depósito por medio del conducto 2 y dejándolo por medio del conducto 3. Se continuó con la regeneración durante 30 minutos para dar un flujo de regeneración total de 300 l, equivalente a 120 volúmenes de lecho.

Un perfil de temperatura típico en el depósito y calentador de purga, sin el calentador de purga en funcionamiento durante la regeneración, se muestra en la figura 14a. Puede observarse la adsorción frontal de pentano a través del depósito con la temperatura en la primera cámara, principal, aumentando inicialmente hasta aproximadamente 40°C y alcanzando las 4 zonas en la segunda cámara los 47°C, 47°C, 63°C y 71°C, respectivamente. La adsorción de pentano total en esta prueba fue de aproximadamente 65 g. El aumento de temperatura es indicativo de la cantidad de pentano adsorbido y puede compararse con temperaturas de aproximadamente 75°C en todas las zonas para un depósito limpio cuando la absorción total de pentano era de aproximadamente 250 g. Esto muestra que ha habido una adsorción razonable en la primera zona de la segunda cámara, que estaba expuesta a aire frío limpio durante la regeneración, pero una adsorción mucho menor por toda la primera cámara. También puede observarse que, durante la regeneración, las temperaturas en la primera cámara cayeron muy por debajo de la ambiente, alcanzando $\sim 10^\circ\text{C}$, con temperaturas que bajan hasta 15°C en la segunda cámara.

Los resultados con el calentador de purga en funcionamiento se muestran en la figura 14b. En este caso, la prueba fue idéntica excepto porque la energía al calentador de purga se conmutó cuando se conectó el flujo de purga de regeneración. La energía se fijó a aproximadamente 40 W aunque ésta varió ligeramente con la temperatura del monolito. Puede observarse que las temperaturas del monolito en el calentador de purga aumentaron rápidamente alcanzando una media de 170°C a la salida del monolito y aproximadamente 135°C a la entrada del monolito. La temperatura del gas en la entrada del depósito alcanzó los 135°C durante el ciclo de regeneración de 30 minutos dando lugar a una temperatura eventual en la zona 2 (entrada a la segunda cámara) de 100°C, 60°C en la zona 3 y 30°C en la zona 4. Las temperaturas en la primera cámara se comportaron de manera similar a aquellas en ausencia del calentador de purga. Esto refleja las altas pérdidas de calor desde este depósito y que por tanto poco calor llegó a la primera cámara. El impacto sobre el ciclo de adsorción puede observarse a partir de los aumentos de temperatura durante la adsorción. Las temperaturas en la primera cámara son ligeramente superiores que en la prueba sin el calentador de purga (por ejemplo 45°C frente a 40°C sin el calentador de purga en la zona 7) lo que indica cierto aumento en la adsorción. Sin embargo, la principal diferencia es en la zona 2 en la que la temperatura del lecho de carbono alcanzó los 100°C durante la regeneración. Puede observarse que la temperatura del lecho durante la adsorción había alcanzado ahora $>90^\circ\text{C}$, más que

ES 2 305 772 T3

para el depósito limpio, en comparación con los 72°C en ausencia del calentador de purga. Esto muestra que esta zona se ha purgado completamente. En los ciclos con el calentador de purga en funcionamiento, la adsorción de pentano fue de ~80 g, un aumento del 23% con respecto al funcionamiento sin el calentador de purga. Se esperaría una mejora adicional en el rendimiento con un depósito diseñado para funcionar con el calentador de purga que minimizase las pérdidas de calor.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 305 772 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Calentador para fluidos, en el que se hace pasar un fluido a lo largo de canales continuos a través de un elemento de calentador que es un monolito (6) de carbono poroso eléctricamente conductor, **caracterizado** porque:

(a) los canales a través del monolito (6) definen una estructura celular en la que el tamaño de canal es de 100 - 2000 μm y el espesor de pared es de 100 - 2000 μm con un área abierta del 30 - 80%;

10 (b) las paredes son de partículas de carbono de un tamaño medio de 10 - 100 μm , siendo el tamaño medio de partícula <10% del espesor de pared;

15 (c) el monolito es macro y microporoso, derivándose la macroporosidad de los huecos entre las partículas de carbono (D_p) y derivándose la microporosidad de la porosidad interna de las partículas de carbono generada por los huecos entre los microdominios (d_p) de dichas partículas.

2. Calentador según la reivindicación 1, en el que el monolito (6) tiene un área superficial de al menos 450 m^2/g y una densidad celular de hasta 930 células/ cm^2 (6000 células por pulgada cuadrada).

20 3. Calentador según la reivindicación 1 ó 2, en el que el monolito (6) es el resultado de carbonizar una resina que tiene microdominios (d_p) en su estructura.

4. Calentador según la reivindicación 3, en el que el monolito (6) es el resultado de:

25 curar parcialmente una resina fenólica para dar un sólido;

triturar la resina parcialmente curada;

extruir la resina triturada;

30 sinterizar la resina extruida de modo que se produce un producto sinterizado con estabilidad de forma; y

carbonizar el producto sinterizado con estabilidad de forma.

35 5. Calentador según la reivindicación 3 ó 4, en el que el monolito (6) se ha sometido tras la carbonización a un tratamiento térmico a desde 1200 hasta 1500°C bajo una atmósfera inerte o a vacío.

6. Calentador según la reivindicación 4 ó 5, en el que, tras la carbonización, el carbono poroso monolítico se ha activado calentando en vapor o dióxido de carbono o una mezcla de los mismos.

40 7. Calentador según cualquier reivindicación anterior, que comprende un recipiente en el que hay un elemento (6) de calentador eléctricamente conductor que puede conectarse a una fuente de energía eléctrica, teniendo el recipiente una entrada (4) de fluidos y una salida (5) de fluidos y pasando el fluido que entra en el recipiente por medio de la entrada por encima y a través del elemento (6) de calentador y saliendo luego a través de la salida (5), calentándose el elemento (6) cuando se pasa una corriente eléctrica a través del elemento.

45 8. Calentador de gas de purga que comprende un calentador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, unido a un depósito que contiene carbono que está adaptado para conectarse a un sistema de combustible para vehículos de modo que el depósito adsorbe los vapores de combustible liberados desde el tanque de combustible o el motor caliente cuando el vehículo está estacionario o durante el repostaje.

50 9. Calentador de gas de purga según la reivindicación 8, que puede regenerarse usando aire caliente generado en el calentador de gas de purga cuando el elemento de calentador se calienta mediante el paso de una corriente eléctrica.

55 10. Uso del calentador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, como adsorbedor para vapores de combustible emitidos desde motores.

11. Calentador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, incorporado en un microgenerador de empuje para satélites para calentar gases para proporcionar empuje al satélite.

60 12. Método para formar un monolito de carbono poroso sintético eléctricamente conductor en el que (a) los canales a través del monolito (6) definen una estructura celular en la que el tamaño de canal es de 100 - 2000 μm y el espesor de pared es de 100 - 2000 μm con un área abierta del 30 - 80%, (b) las paredes son de partículas de carbono de un tamaño medio de 10 - 100 μm , siendo el tamaño medio de partícula <10% del espesor de pared, y (c) el monolito es macro y microporoso, derivándose la macroporosidad de los huecos entre las partículas de carbono (D_p) y derivándose la microporosidad de la porosidad interna de las partículas de carbono generada por los huecos entre los microdominios (d_p) de dichas partículas, obteniéndose dicho monolito:

65 curando parcialmente una resina fenólica para dar un sólido;

ES 2 305 772 T3

triturando la resina parcialmente curada;

extruyendo la resina triturada;

5 sinterizando la resina extruida de modo que se produce un producto sinterizado con estabilidad de forma

en el que la resistividad del monolito de carbono poroso se controla variando la temperatura y la duración de la etapa de sinterización o mediante la oxidación controlada del monolito de carbono poroso carbonizado formado.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

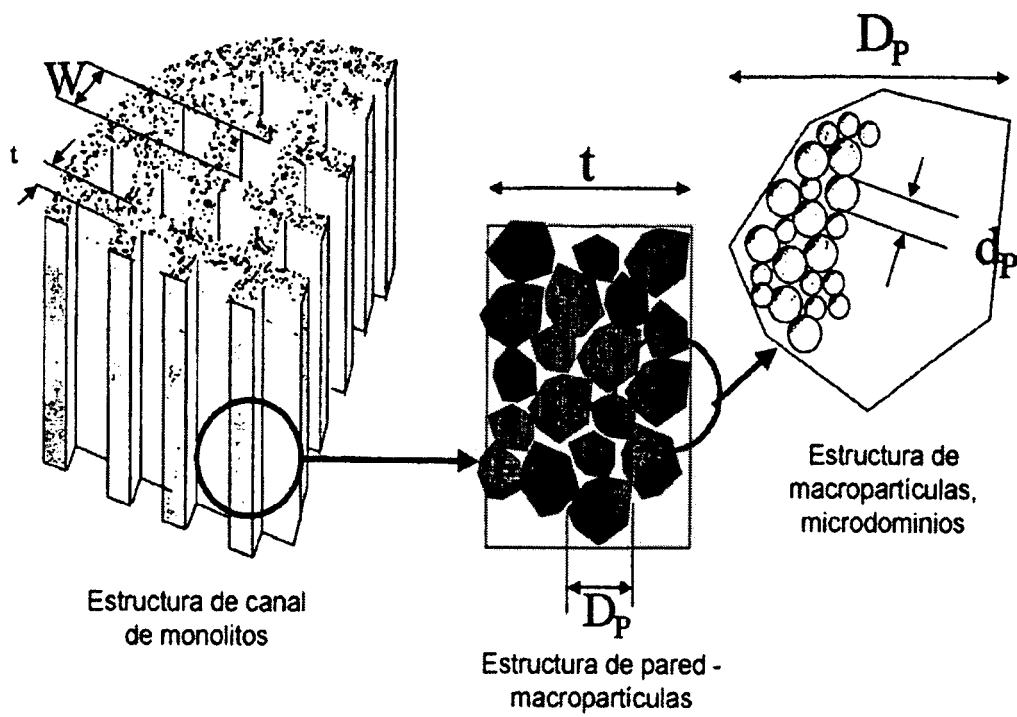


Fig. 1

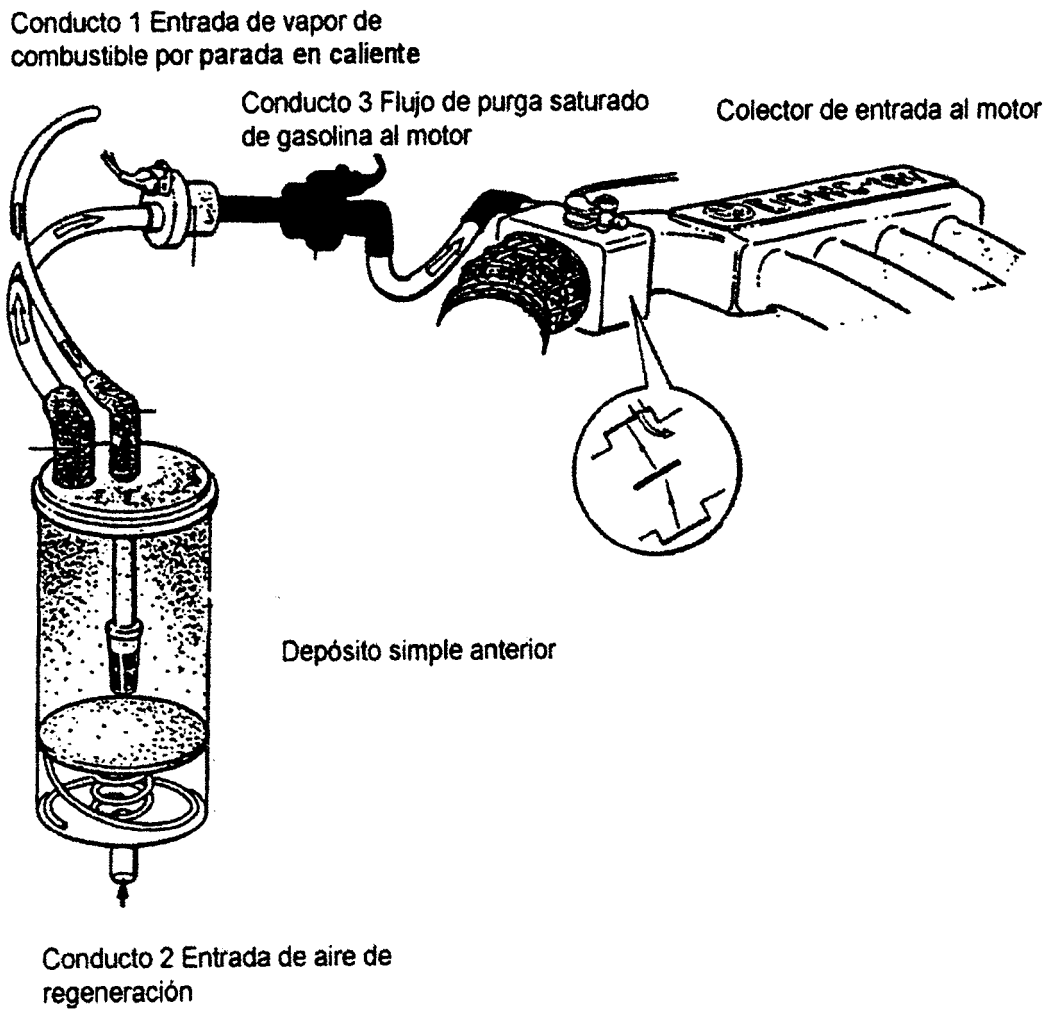


Fig. 2 Depósito simple con pérdida por parada en caliente

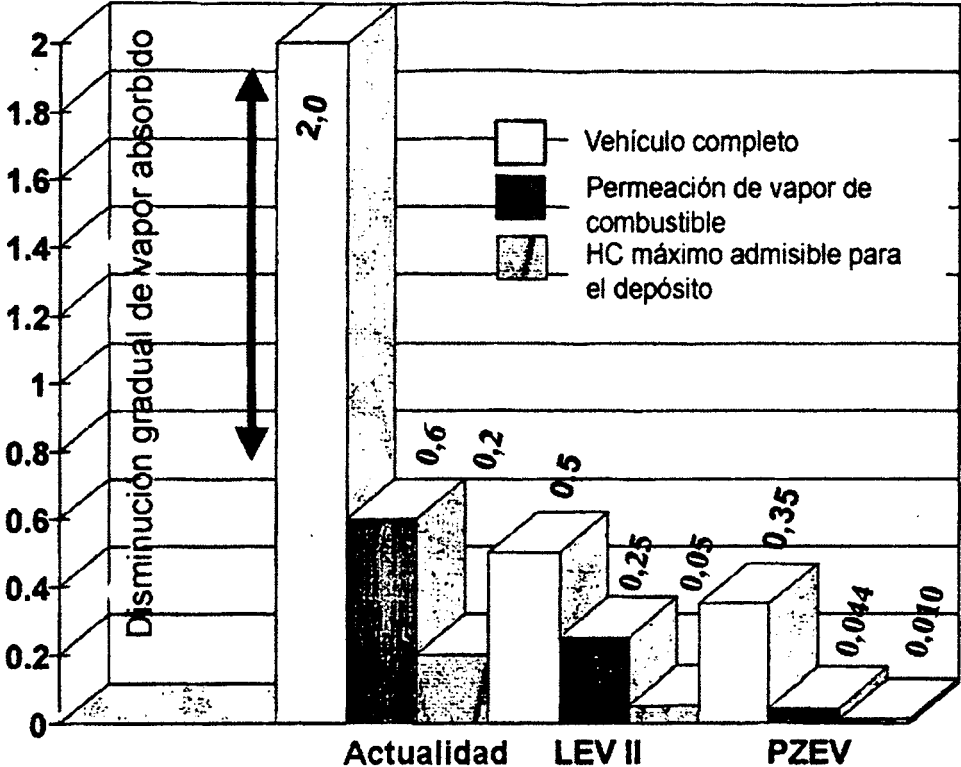


Fig. 3 Objetivos de control de emisiones

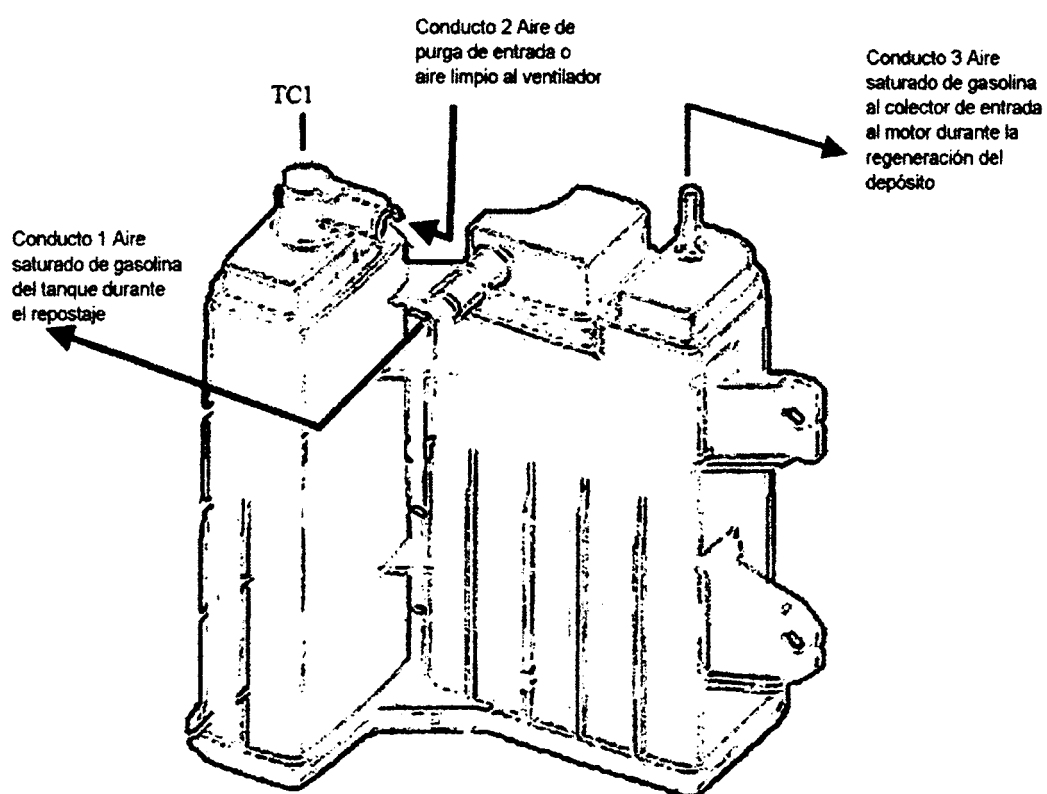


Figura 4 Depósito de flujo de purga elevada de dos cámaras - LEVII

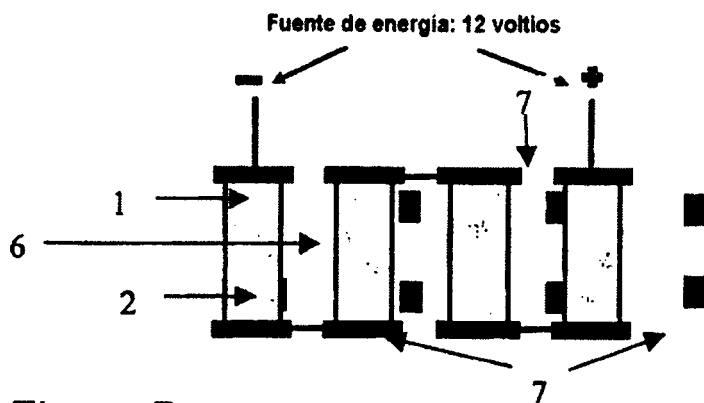
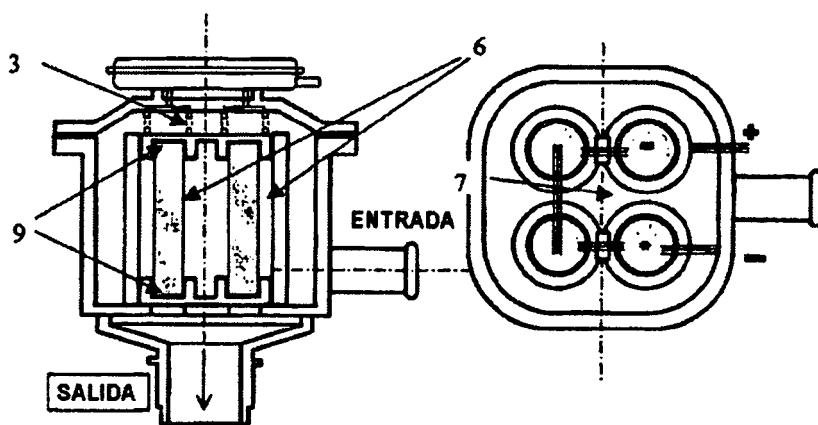
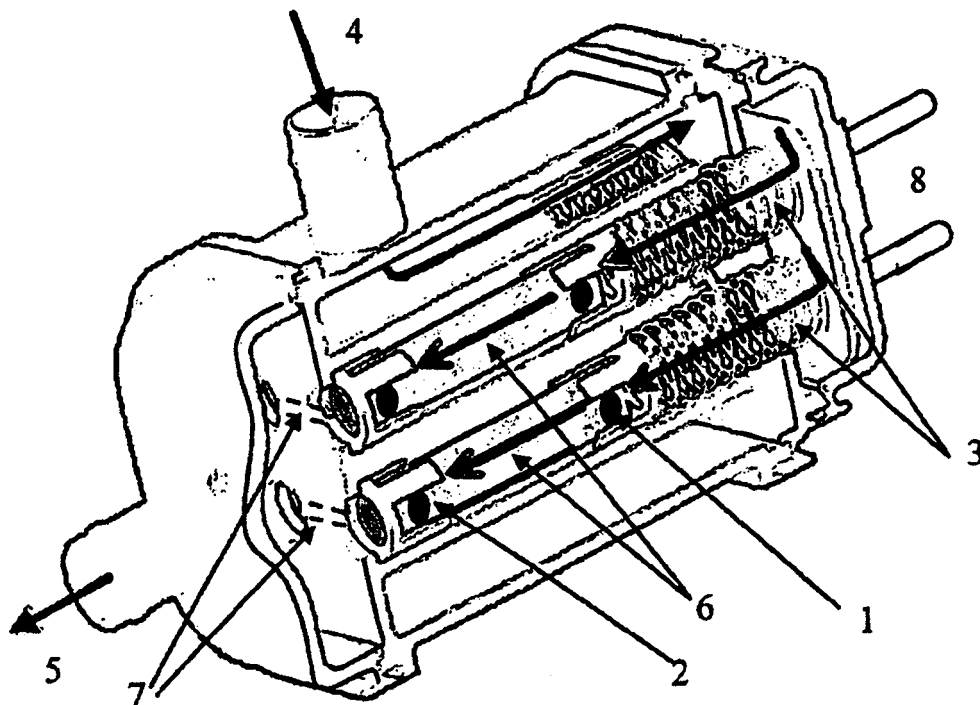


Figura 5 Montaje de calentador de purga con intercambio de calor

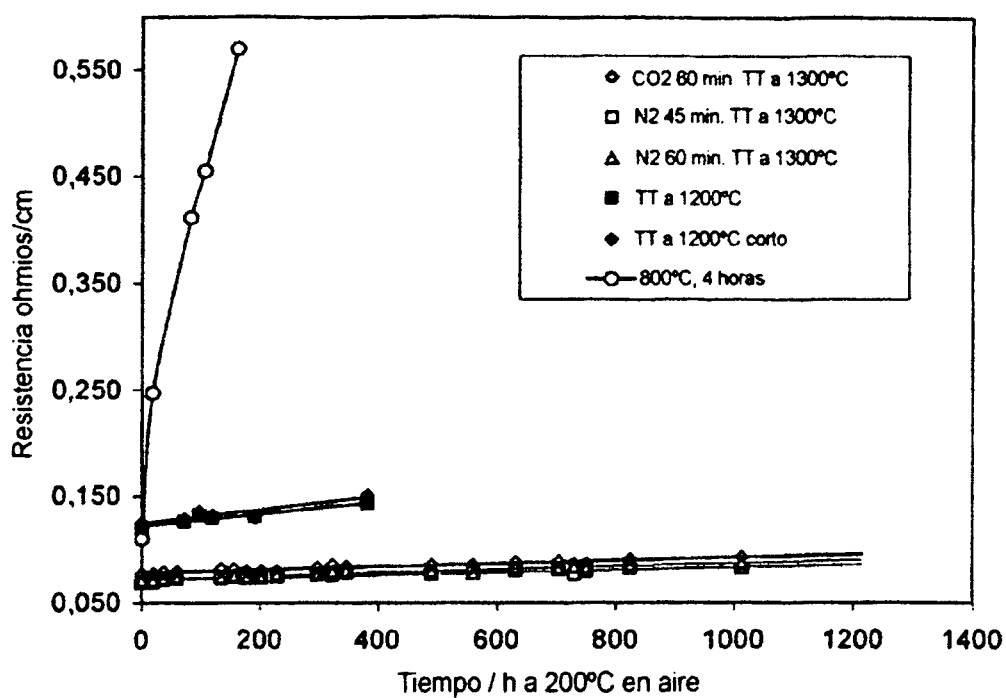


Fig. 6 Estabilidad oxidativa de monolitos tratados térmicamente - Tratamiento a 200°C en aire

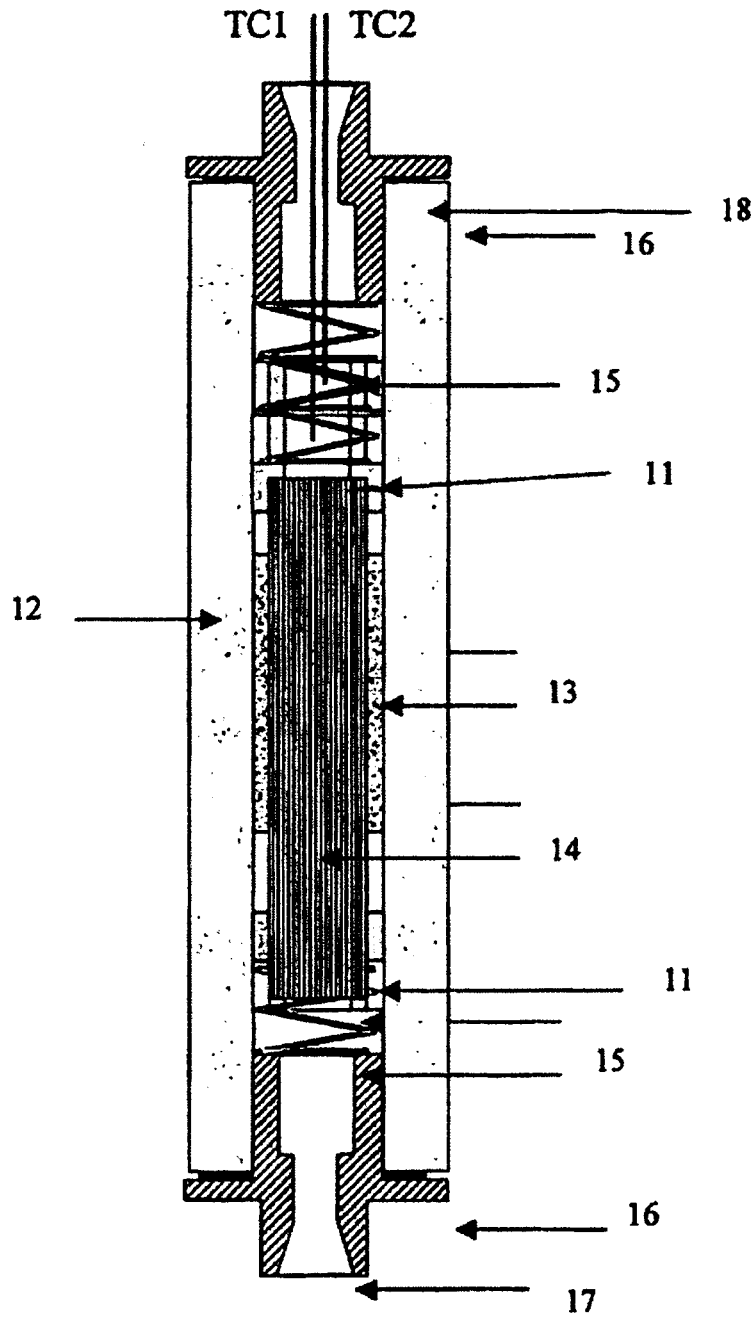


Figura 7 Dispositivo de prueba de calentador de propulsor electrotrmico a resistencia

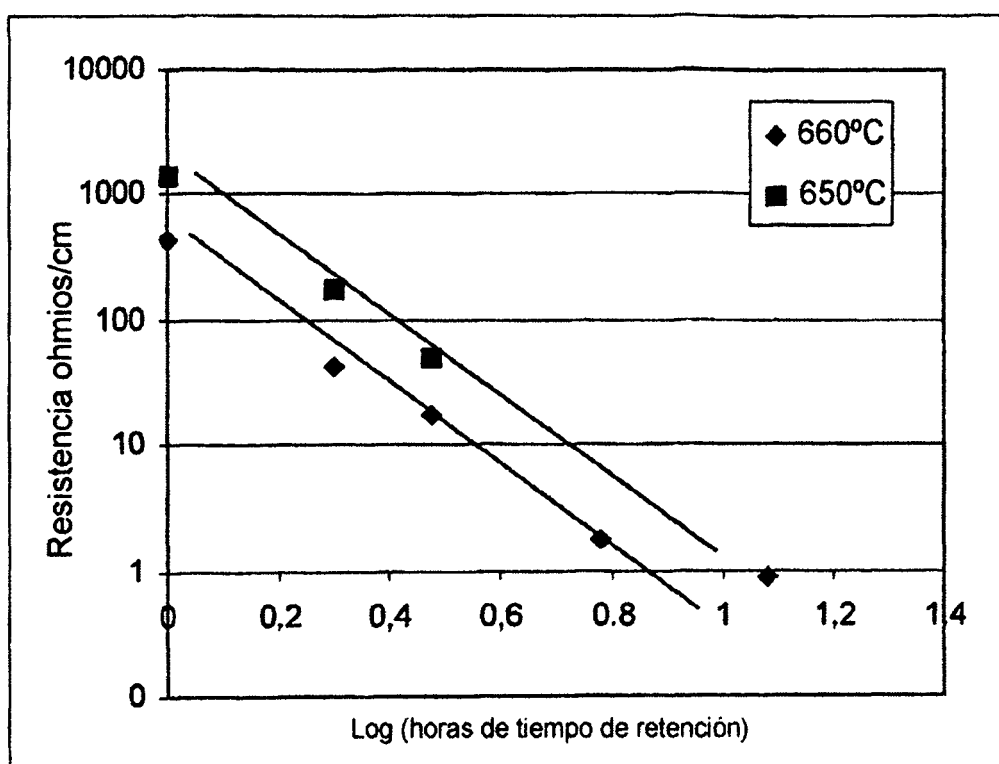


Fig. 8 Efecto del tiempo de retención sobre la resistencia promedio

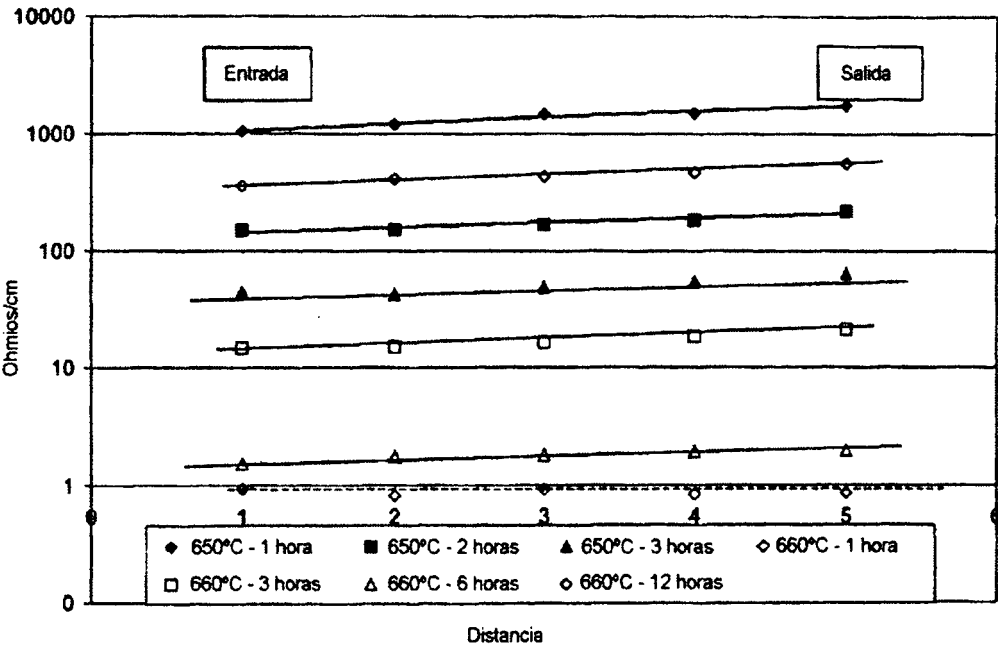


Fig. 9 Efecto de la temperatura y del tiempo de retención sobre el gradiente de resistencia

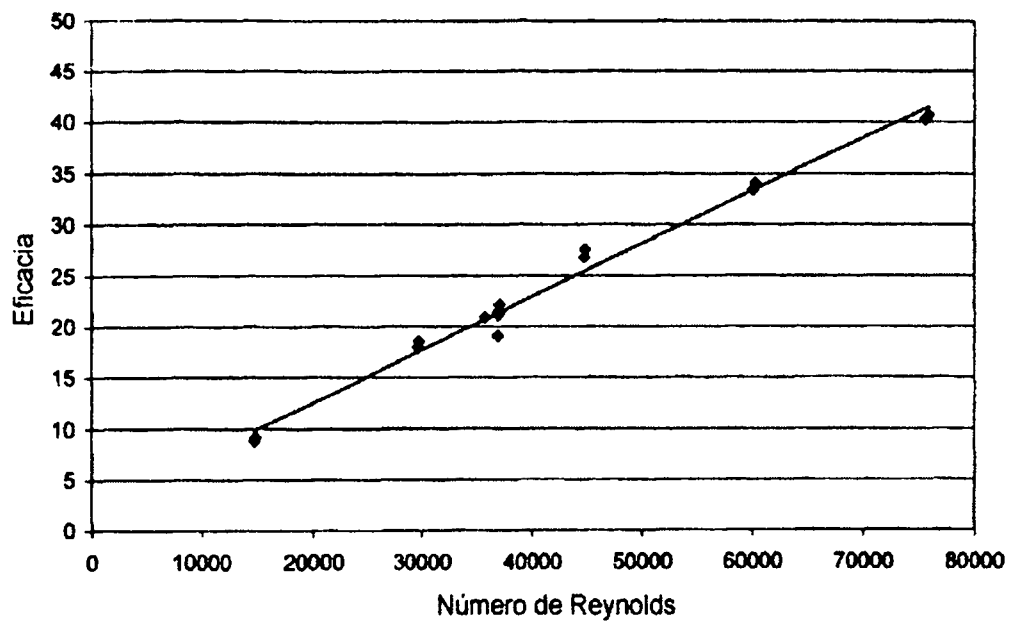


Fig. 10 Efecto del número de Reynolds sobre la eficacia de calentamiento para un monolito de 3 cm en una aplicación de propulsor electro térmico a resistencia

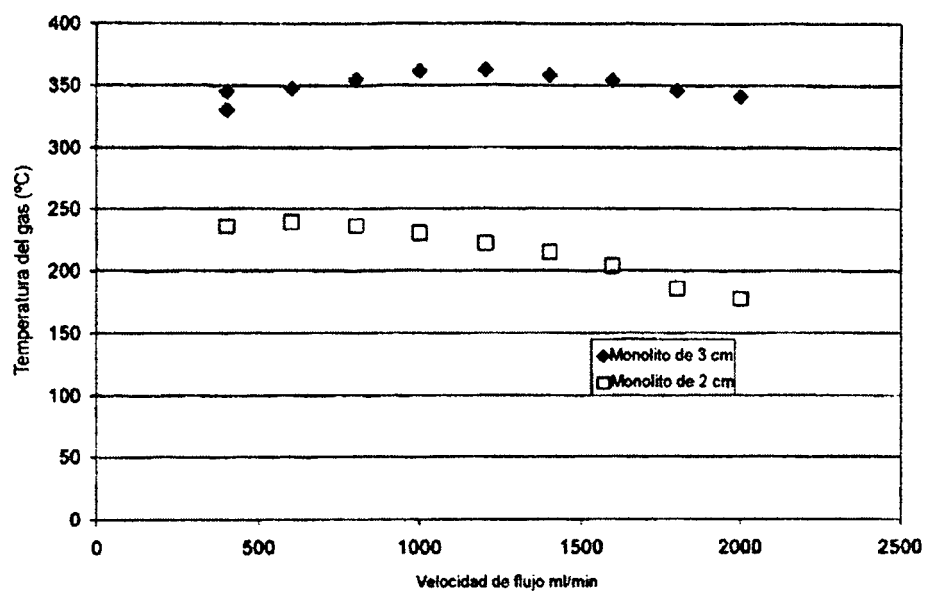


Fig. 11 Efecto de la longitud de monolito y el flujo sobre la temperatura del gas en una aplicación de propulsor electrotérmico a resistencia

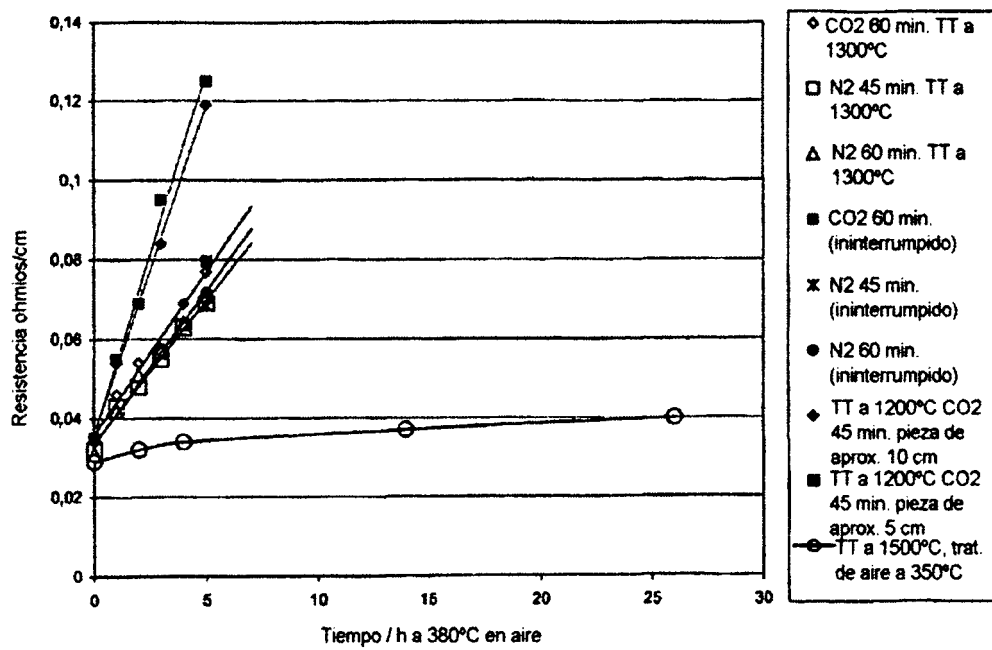


Fig. 12 Resistencia oxidante de monolitos estabilizados térmicamente en aire a 380°C

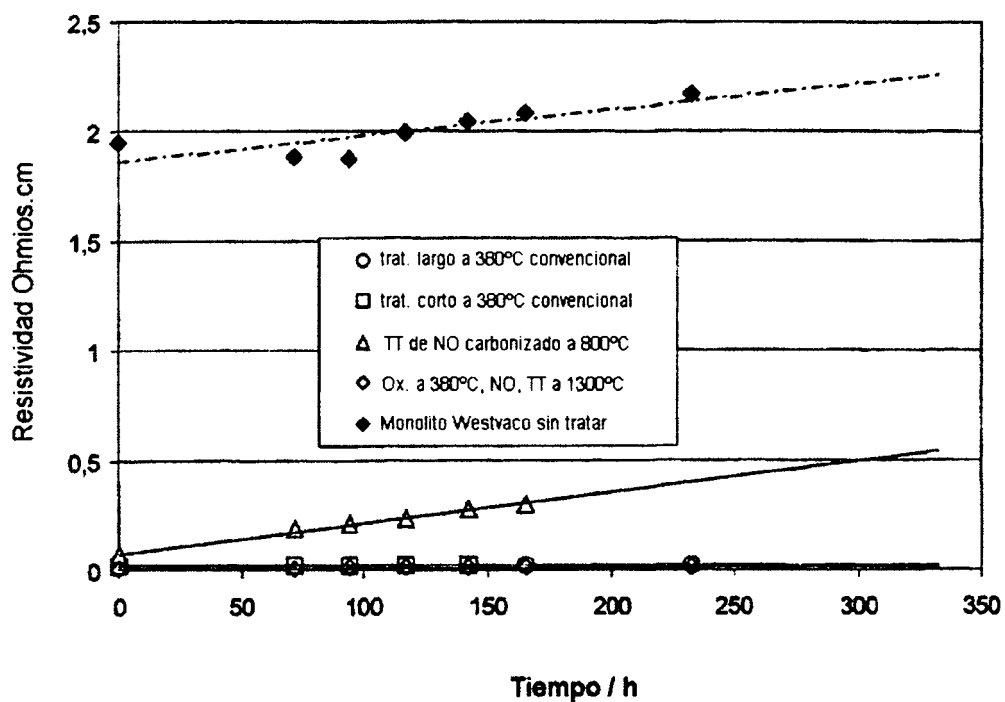


Figura 13 Comparación de la estabilidad oxidante de monolitos de carbón sintético y de material compuesto de carbón-cerámica tras mantenimiento en aire a 200°C

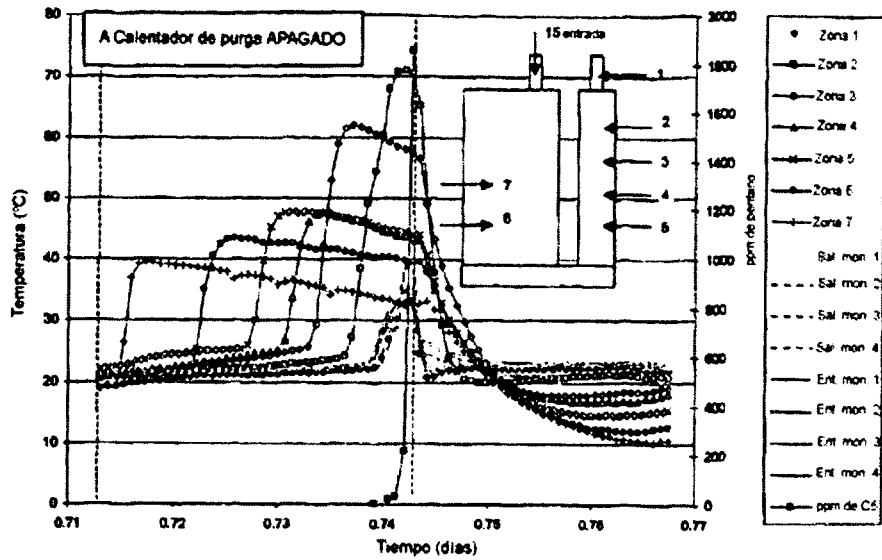


Fig. 14a

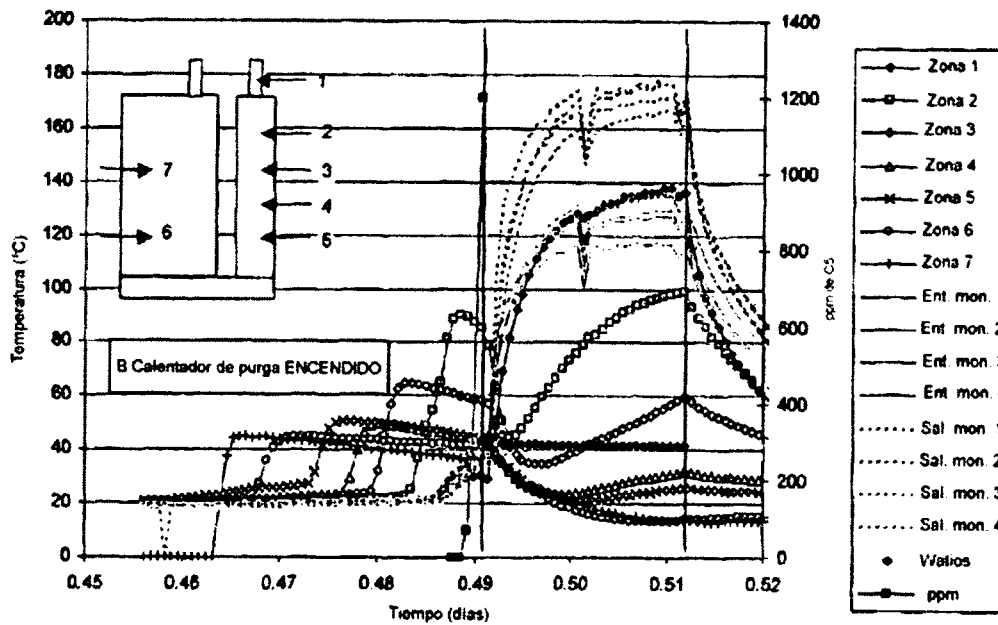


Fig. 14b

Figura 14 Pruebas de depósito de adsorción de calentador de purga